



TITLE:

Product Jahn-Teller系における光吸収スペクトル(3)分子科学、核理論における量子カオスと半古典理論,京大基研短期研究会 量子力学とカオス-基礎的問題からナノサイエンスまで-,研究会報告)

AUTHOR(S):

杉下, 信也; 夏目, 雄平

CITATION:

杉下, 信也 ...[et al]. Product Jahn-Teller系における光吸収スペクトル(3)分子科学、核理論における量子カオスと半古典理論,京大基研短期研究会 量子力学とカオス-基礎的問題からナノサイエンスまで-,研究会報告). 物性研究 2004, 82(5): 721-722

ISSUE DATE:

2004-08-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/97865>

RIGHT:

Product Jahn-Teller 系における光吸収スペクトル

千葉大学大学院 自然科学研究科 理化学専攻

杉下 信也¹, 夏目 雄平

1 電子系の Dynamic Jahn-Teller 系 $E_g \otimes e_g$ のモデルは Longuet-Higgins[1] らによって提案されているが、ここでは 2 電子系と格子系の結合した Product Jahn-Teller 系 $\{E_g \otimes E_g\} \otimes e_g$ における格子振動を介して相互作用した複合電子系について光吸収スペクトルを調べた。

八面体型錯体など対称性の高い系において、遷移金属イオンの持つ d 軌道が 2 重縮重している軌道が 2 つある場合を考え、それら 2 つの準位を $1E_g$ 、 $2E_g$ とする。電子が 1 つ励起されることにより各準位には電子（またはホール）が 1 ずつ入っているモデルを考える [2]。これらの電子（ホール）は各々、軌道の自由度を持つため Dynamic Jahn-Teller 相互作用により格子の振動と結合してバイブロニックな状態をつくる。 $1E_g$ 、 $2E_g$ 準位各々の軌道を $\psi_{1u}, \psi_{1v}, \psi_{2u}, \psi_{2v}$ とすると、電子系の波動関数は $\psi = |\psi_{1u}\psi_{2u}| + |\psi_{1v}\psi_{2u}| + |\psi_{1u}\psi_{2v}| + |\psi_{1v}\psi_{2v}|$ となる ($\psi_{\gamma\gamma'} = |\psi_{\gamma}\psi_{\gamma'}|$: スレーター行列式)。格子系の波動関数を $\chi_l(Q_\theta)\chi_m(Q_\epsilon)$ (l, m : 量子数) とすると、全系の波動関数は

$$\Phi_k(r, Q_\theta, Q_\epsilon) = \sum_{l,m} \sum_{\gamma,\gamma'} A_{\gamma,\gamma'}(l,m) \psi_{\gamma,\gamma'}(r) \chi_l(Q_\theta) \chi_m(Q_\epsilon) \quad (1)$$

となる。Jahn-Teller 相互作用部分のハミルトニアンは

$$\mathcal{H}_{JT} = \sum_{i=1,2} F_i (Q_\theta L_\theta^{(i)} + Q_\epsilon L_\epsilon^{(i)}) \quad (2)$$

$$L_\theta^{(i)} = (|\psi_{\theta_i} \rangle \langle \psi_{\theta_i}| - |\psi_{\epsilon_i} \rangle \langle \psi_{\epsilon_i}|) \quad (3)$$

$$L_\epsilon^{(i)} = (|\psi_{\theta_i} \rangle \langle \psi_{\epsilon_i}| + |\psi_{\epsilon_i} \rangle \langle \psi_{\theta_i}|) \quad (4)$$

とかける。 F_i は電子状態と格子振動の結合の強さを表すパラメータである。これを以下のように行列表示する。

$$\langle \psi_{\gamma,\gamma'} | \mathcal{H}_{JT} | \psi_{\gamma'',\gamma'''} \rangle \longrightarrow \begin{matrix} & \begin{matrix} \psi_{\theta,\theta} & \psi_{\epsilon,\theta} & \psi_{\theta,\epsilon} & \psi_{\epsilon,\epsilon} \end{matrix} \\ \begin{matrix} \psi_{\theta,\theta} \\ \psi_{\epsilon,\theta} \\ \psi_{\theta,\epsilon} \\ \psi_{\epsilon,\epsilon} \end{matrix} & \begin{pmatrix} F_+ Q_\theta & F_1 Q_\epsilon & F_2 Q_\epsilon & 0 \\ F_1 Q_\epsilon & -F_- Q_\theta & 0 & F_2 Q_\epsilon \\ F_2 Q_\epsilon & 0 & F_- Q_\theta & F_1 Q_\epsilon \\ 0 & F_2 Q_\epsilon & F_1 Q_\epsilon & -F_+ Q_\theta \end{pmatrix} \end{matrix} \quad (5)$$

$$F_+ = F_1 + F_2, \quad F_- = F_1 - F_2, \quad (6)$$

これより 4 枚の断熱ポテンシャル面が作られるが $F_1 = F_2$ の場合、そのポテンシャル面のうち図 1:(a) のように中間の 2 枚が縮退する。縮退した 2 枚のポテンシャル面は A_{1g} 型になっている。こ

¹E-mail: s_sugi@physics.s.chiba-u.ac.jp

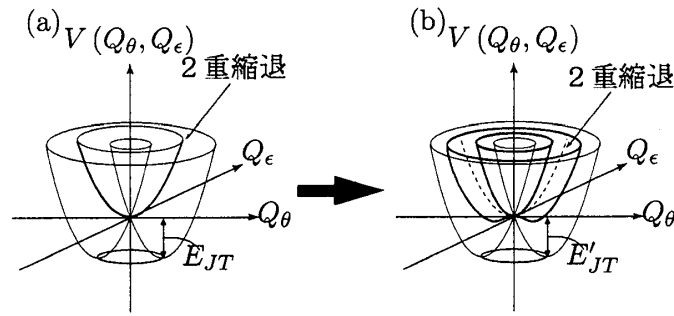


図 1: (a) $F_1 = F_2$ の場合の断熱ポテンシャル. (b) $F_1 \neq F_2$ の場合. 縮退が解け上下に分離していく.

の縮退は $F_1 \neq F_2$ のとき解け、それらの縮退していたポテンシャル面は各々上下のポテンシャル面に接近していく。

次にパイブロニック計算をし、 $A_{1g} \rightarrow \{E_g \otimes E_g\} \otimes e_g$ の光吸収スペクトルを計算した。

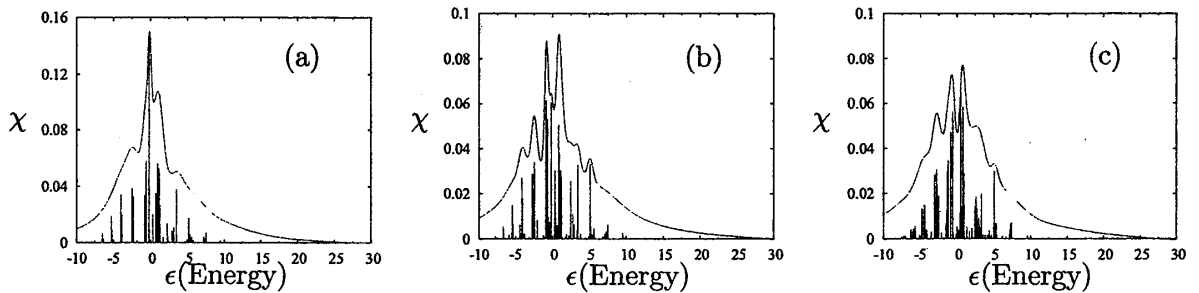


図 2: $\chi = \langle \Phi_{A_{1g}} | \Phi_{E_g} \rangle$ (a) $F_1 = 2.4, F_2 = 1.6$ (b) $F_1 = 2.8, F_2 = 1.2$ (c) $F_1 = 3.2, F_2 = 0.8$
(包絡線はそれぞれのピークに対してガウス関数を用いて描いたものである.)

図 2 は (a) から $F_1 : F_2$ の比を 6 : 4, 7 : 3, 8 : 2 と変えていったときの光吸収スペクトルである。 $F_1 = F_2$ のときのスペクトルは A_{1g} と $E_g \otimes e_g$ のスペクトルが重なったものに近い形状だが、 F_1 の比を大きくしていくと $\epsilon = 0$ 付近に複雑なピークを作りながら徐々に $\epsilon < 0$ の方にシフトしている。これは 2 つの $E_g \otimes e_g$ の単純な重ね合わせになっていない。現在、詳細については解析中であるが、今後非調和項を変えて量子カオスを見る予定である。 $(E_g \otimes e_g)$ のスペクトルの量子カオスの研究に関する詳細は [3] を参照)

参考文献

- [1] H.C.Longuet-Higgins, U.Opik, M.H.L.Pryce, Proc.R.Soc.A.**244**,1(1958)
- [2] A.Ceulemans, Q.C.Qiu, Phys.Rev.B**61**,10628(2000)
- [3] H.Yamasaki, Y.Natsume, A.Terai and K.Nakamura, preprint nlin .CD/0311038 (submitted to phys.Rev.E)